

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-025744

(43)Date of publication of application : 03.02.1987

(51)Int.CI.

G03C 1/00

G08G 77/60

G03C 1/72

G03F 7/00

G03F 7/10

(21)Application number : 60-163937

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 26.07.1985

(72)Inventor : SUGIYAMA HISASHI

NATE KAZUO

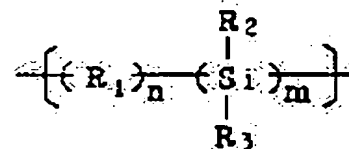
INOUE TAKASHI

## (54) FORMATION OF COMPOSITE RESIST LAYERS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form composite resist layers superior in dry etching resistance by forming on a substrate, the double organic polymer resist layers composed of a lower phenol resin layer and an upper specified Si-containing resin layer.

CONSTITUTION: The 2 organic polymer resist layers formed on the element substrate are composed of the upper layer made of the Si-containing resin represented by the formula shown on the right in which R1 is a divalent group, such as biphenyl, and each of R2, R3 is a monovalent group, such as phenyl or methyl. As the organic polymer of the lower layer, the phenol novolak resin or the like is used. This resist is irradiated with radiation or light in a desired pattern, and the irradiated parts are made soluble or insoluble in solvents to form a pattern, and the lower resin layer is subjected to dry etching with oxygen plasma or the like, thus permitting resistance to dry etching to be enhanced and an ultrafine resist pattern to be formed.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-25744

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 1/00  
C 08 G 77/60  
G 03 C 1/72  
G 03 F 7/00  
7/10

識別記号

庁内整理番号

7267-2H  
6561-4J  
7267-2H  
C-7124-2H  
7124-2H

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月3日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 複合レジスト層の形成方法

⑮ 特 願 昭60-163937

⑯ 出 願 昭60(1985)7月26日

⑰ 発 明 者 杉 山 寿

横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑱ 発 明 者 名 手 和 男

横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑲ 発 明 者 井 上 隆 史

横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 秋本 正実

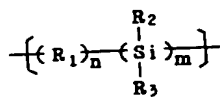
## 明 細 書

発 明 の 名 称

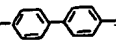

複合レジスト層の形成方法

特許請求の範囲

1. 2層の有機高分子層から成る複合レジスト層において、上部層として、一般式



(但し、式中、R<sub>1</sub>は2価の有機基、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は1価の有機基、nおよびmは1~100までの整数を表わす)で表わされる繰り返し単位からなる光および放射線感応性有機高分子材料を用いることを特徴とする複合レジスト層の形成方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、一般式中R<sub>1</sub>が , R<sub>2</sub>が , R<sub>3</sub>が CH<sub>3</sub>- の組み合わせで、m/nの平均値が2~6である光および放射線感応性有機高分子材料を用いることを特徴とする複合レジスト層の形成方法。

発明の詳細な説明

## 〔発明の利用分野〕

本発明は、一般的にはレジスト構造体の形成方法に係り、更に具体的に言えば、リソグラフィにおいて有用であるドライエッチング耐性のすぐれた複合レジスト構造体の形成方法に関する。

## 〔発明の背景〕

半導体素子や集積回路等の超微細回路の製造において、フォトリソグラフィ技術が用いられており、近年、電子線リソグラフィあるいは軟X線リソグラフィも使用されるようになった。今後もこれらのリソグラフィ技術が使用され続けるものと思われる。

近年、半導体素子等の高密度化、高集積化を計るため、1 μm 幅以下のパターンを形成する方法が要求されている。これを達成するためにエッチング技術は従来の湿式エッチング法にかわつて、乾式(ドライ)エッチング法に移りつつある。したがつて、リソグラフィ技術に使用されるレジスト材料には、高感度、高解像性であると共に、ドライエッチングに対する耐性に優れていることが

要求されている。

超微細なレジストパターンを形成するためには、使用するレジスト材料の種類やリソグラフィ方式に依存することは勿論であるが、更には、使用するレジストの膜厚を薄くすることが極めて効果的である。しかし、半導体素子等の基板には、レジストを塗布する前にすでに配線等が形成されているために、基板表面は平滑ではなく、レジスト膜厚を薄くすることはピンホール等のレジスト欠陥の増大につながり実用的でない。また、ドライエッチングに対する耐性の観点からも、レジスト膜厚をあまり薄くすることはできない。

そこで、最近、高解像性でかつドライエッチング耐性の優れたレジストパターンを得る方法として、3層レジスト法が行なわれている。3層レジスト法は第2図に示すようなレジスト構造を有している。すなわち、第1層目のレジスト層4（膜厚：約0.2～0.3 μm）、第2層目の無機質膜5（例えば蒸着金属膜や二酸化ケイ素膜など、膜厚：0.1 μm）および第3層目の有機層6（例えばフ

エノールノボラック樹脂など、膜厚：1～2 μm）、基板3から成り、この構造は、第1層目のレジスト層4を光や電子線等でパターンニングした後、第2層目の無機質膜5をエッチングし、これをマスクとして第3層目の有機層6を酸素プラズマ等によりドライエッチングすることにより微細加工を施す方法である。

この3層レジスト法の特徴は、第1層目のレジスト層4を薄くすることができることにより、超微細なパターンが得られ、また、第3層にドライエッチング耐性の優れた有機層を用いることにより、耐ドライエッチング性の優れたレジスト膜が得られることにある。

しかし、この方法では、プロセスが長く、実用的にはその簡略化が強く望まれている。また第2図に示す如く、第3層の有機層6上の第2層目の無機質膜5を形成することは、通常蒸着法等で行うため、該無機質膜の形成が極めて困難であり、その改善が強く望まれていた。

なお、3層レジスト法に関連した文献としては

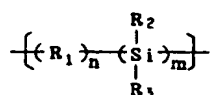
デュー・ダブリュ・ジョンソン著：セミコンダクター・インターナショナル（D. W. Johnson, Semiconductor International）, 8, 83 (1984) 等が挙げられる。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、上記したような従来技術の欠点をなくし、超微細なパターン形成が可能で、ドライエッチング耐性の優れた複合レジスト層の形成方法を提供することである。更に、本発明の目的は、低温形成可能な、2層から成る複合レジスト層の形成方法を提供することである。

#### 〔発明の概要〕

上記目的を達成するために、本発明者は第2図における第1層目のレジスト層4と第2層目の無機質膜の性質を兼ね備えるレジスト材料がないかと種々検討した結果、一般式



（但し、 $R_1$ は2価の有機基、 $R_2, R_3$ は1価の有

機基、 $n$ および $m$ は1～100までの整数を表わす）で表わされる繰り返し単位から成る高分子材料を用いれば良いことを見出した。



すなわち、上記高分子材料は紫外線や放射線に対し高い感応性を有しており、通常の写真食刻技術や電子線あるいは軟X線リソグラフィ技術によつてパターン形成が可能であり、かつ又パターン形成したレジスト被膜は酸素プラズマに対して極めて高い耐性を有しており、長時間酸素プラズマを照射しても全く膜べりを起こさないという特徴を有している。

したがつて、段差のある素子基板上に微細加工を施す場合には、まず、下部層としてフェノールノボラック樹脂などからなる有機層を、例えば、1～2 μm厚に塗布し、乾燥した後、上部層として、上記高分子材料から成る有機層を0.1～0.3 μm厚に塗布した複合レジスト構造体を作成し、上部層を通常のリソグラフィ技術によつてパターンニングした後、パターンニングした上部層をマスクとした酸素プラズマにより下部層をドライエッチングす

れば良いことが見い出された。



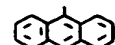
このようにして作成した複合レジスト層を用いてパターンニングを施せば、次のような利点があることがわかる。

- (1) 第1図中の本発明のレジスト層1を薄くすることができるために、極めて微細なパターン形成が可能となる。
- (2) 下部層として、塩素系やフッ素系のドライエッチングガスに対して高い耐性を有する有機層を用いることにより、ドライエッチング耐性のすぐれたレジストパターンを形成することが可能である。
- (3) 上部層および下部層はいずれも通常のスピニング法により塗布することができるために、極めて簡単な方法で複合レジスト層を形成することができる。

次に、本発明で使用する材料について説明する。一般式中、 $R_1$ は2価の有機基で、好ましくは、 $\pi$ 電子共役系の2価の有機基がよい。具体的には、 $-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}\equiv\text{CH}-$ 、、、

ノボラック樹脂、ポリイミド樹脂、ポリメタクリル酸エステル系ポリマー、ポリスチレン、ケトン系ポリマーなどが挙げられる。

本発明の複合レジスト構造体を用いて半導体素子等の微細パターンニングを行なう場合、次のように行なえばよい。すなわち、例えば、フェノールノボラック樹脂をエチルセロソルブに溶解させたポリマー溶液を素子基板上にスピニングコーティングによつて塗布し、約1~2  $\mu\text{m}$ 厚の有機層(第1図の2)を形成する。つづいて、この有機層の上に上記レジスト材料のトルエン溶液を用いて、スピニングコーティングにより0.1~0.3  $\mu\text{m}$ 厚の本発明のレジスト層(第1図の1)を形成する。次に、上部レジスト層に光あるいは放射線を所望のパターンに照射し、照射後、トルエン-イソプロピルアルコール混合溶媒、四塩化炭素-イソプロピルアルコール混合溶媒あるいはトルエンなどから成る現像液を用いて被照射部分を選択的に溶解させたり、あるいは、不溶化させたりすることによりポジティブなレジストパターンあるいはネガティブ

, , 等が挙げられる。

一般式中、 $R_2$ 、 $R_3$ は1価の有機基であり、 $C_1\sim C_6$ のアルキル基あるいはフェニル基などが挙げられる。 $R_2$ と $R_3$ は同一の有機基であつても良いが、高分子材料の溶解性の観点から、異なる方が好ましい。

上記した本発明に使用されるレジスト材料は光あるいは放射線照射により効率良くSi-Si結合が切断反応を起こし、その結果、光照射の場合には被照射部分が選択的に現像液に可溶化し、一方、放射線照射の場合には、被照射部分が選択的に現像液に不溶化したりする。

また、上記レジスト材料は酸素プラズマに対して、極めて高い耐性を有しており、酸素プラズマ中に長時間放置しても全く膜ペリが認められない。これは酸素プラズマにさらすことにより、表面層に $\text{SiO}_2$ 的な膜が形成されるためだと考えられる。

第2層の有機層として使用される材料としては、汎用溶媒に可溶化する有機高分子材料が使用され、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾール

なレジストパターンが得られる。

つづいて、上記したレジストパターンをマスクとして、酸素プラズマ等により下部の有機層をドライエッチングすることにより、アスペクト比の大きい微細レジストパターンを形成することができる。

#### [ 発明の実施例 ]

以下、一般式[I]で表される化合物の具体的合成例を示し、その化合物を含有する複合レジスト材料を用いて複合レジスト層を形成する実施例を第1図により説明する。

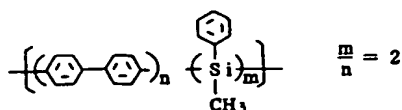
##### 合成例1

ヘルシユベルク攪拌機、冷却器、滴下ロート、および温度計を備えた100 ml三ツロフラスコを脱気しアルゴンで置換する。アルゴン気流下、乾燥したトルエン30 mlとナトリウム5.0 g (0.27 g atom)をフラスコに、4,4'-ビス(クロロメチルフェニルシリル)ビフェニル20.0 g (43.1 mmol)とトルエン10 mlを滴下ロートに入れる。フラスコ内のトルエンを加熱し、ナトリウムを融解した後、高

速撹拌することによりナトリウムの微粒子を得る。

フラスコを室温に冷却後、モノマ溶液を少量滴下する。フラスコを70～80℃に加熱し高速撹拌する。撹拌しながら、モノマ溶液を40分間で滴下する。滴下終了後、そのままの状態で1時間熟成を続ける。

反応終了後、反応混合物をメタノールに投入し、過剰のナトリウムを除くとともにポリマを析出させる。ろ過後、ポリマをテトラヒドロフランに溶解させ、水中に滴下、ナトリウム塩を水に溶解させる。ろ過したポリマをメタノールで洗い減圧下乾燥させる。以上により79%収率で、

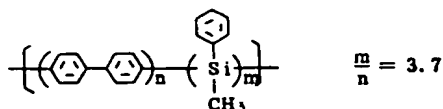


なる組成のポリマの白色粉末を得た。

重量平均分子量：4.000

融点：136～141℃

NMRスペクトル(60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ 5.33)



なる組成のポリマの白色粉末を得た。

重量平均分子量：6.000

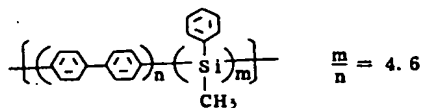
融点：103～108℃

NMRスペクトル(60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ 5.33) : δ 0.3～2.0 (br. m), δ 7.4～9.0 (br. m) 積分比から m/n = 3.7

UVスペクトル(クロロホルム) : λ<sub>max</sub> = 273.5 nm, 335 nm

#### 合成例3

合成例2と同様にして、フェニルメチルジクロロシラン 11.47 g (60.00 mmol), 4,4'-ジプロモビフェニル 1.25 g (4.00 mmol) およびナトリウム 3.00 g (0.130 g atom) から 6.27 g の収量で、



なる組成のポリマの白色粉末を得た。

: δ 1.7 (6 H, br. s), δ 8.2, δ 8.6 (18 H, br. s x 2)、積分比から m/n = 1

UVスペクトル(テトラヒドロフラン) :

λ<sub>max</sub> = 281 nm

#### 合成例2

ヘルシユベルク撹拌機、冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 100 ml 三ツ口フラスコを脱気しアルゴン置換する。アルゴン気流下、乾燥クロシン 30 ml とナトリウム 3.00 g (0.130 g atom) をフラスコに、フェニルメチルジクロロシラン 9.56 g (50.0 mmol), 4,4'-ジプロモビフェニル 3.12 g (10.0 mmol) および P-シメン 20 ml を滴下ロートに入れる。フラスコ内を 170～180℃に加熱し、高速撹拌することによりナトリウムを微粒子にした後、そこにモノマ溶液を30分間で滴下する。そのままの状態で30分間熟成を行なう。反応終了後、合成例1と同様の方法により処理することにより、5.40 g の収量で、

重量平均分子量：20.000

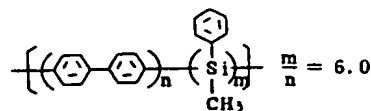
融点：107～114℃

NMRスペクトル(60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ 5.33) : δ 0.3～1.7 (br. m), δ 7.2～8.9 (br. m)、積分比から m/n = 4.6

UVスペクトル(クロロホルム) : λ<sub>max</sub> = 275 nm, 339 nm

#### 合成例4

合成例2と同様にして、フェニルメチルジクロロシラン 11.47 g (60.00 mmol), 4,4'-ジプロモビフェニル 0.63 g (2.0 mmol) およびナトリウム 3.00 g (0.130 g atom) から 6.60 g の収量で



なる組成のポリマの白色粉末を得た。

重量平均分子量：12.000

融点：117～126℃

NMRスペクトル(60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ 5.33) : δ 0.2～1.8 (br. m), δ 7.2～8.7

(br.m)、積分比から $m/n = 6.0$

UV スペクトル(クロロホルム):  $\lambda_{\max} =$   
276 nm, 339 nm

#### 実施例 1

第1図の基板3にシリコン基板を用い、この上にフェノールノボラック樹脂系有機層2(たとえば、Shipley社製AZ-1350J)を2 $\mu\text{m}$ 厚にスピニング法により形成し、150℃で30分間ベークした後、合成例1で得たポリマをトルエンに溶解させた5重量%溶液に、ポリマに対して10重量%のP-ヒドロキノンを加えた溶液をつづいてスピニング法により塗布し、0.2 $\mu\text{m}$ 厚のポリマ塗膜(第1図のレジスト層1に相当する)を形成し、90℃で30分間ベークすることにより、複合レジスト層を形成した。

これに石英マスクを通して、500 W キセノン—水銀ランプ(照射強度: 254 nmにおいて、12 mW/cm<sup>2</sup>)を25秒間照射した。照射後、トルエン—イソプロピルアルコール(1:5 by vol.)混合溶液に30秒間浸漬し現像したのち、イソプロピルアルコ

上層部に、合成例2, 3, 4のポリマを用い、下層部に、それぞれ、フェノールノボラック樹脂系有機高分子あるいはポリイミド系ワニスを使つて複合レジスト層を実施例1, 2と同様にして作成した。

これに、実施例1と同様の条件下、光照射、現像、リンスし、つづいて実施例1, 2と同様の条件下ドライエッチングすることにより高アスペクト比の0.5 $\mu\text{m}$ 線幅のレジストパターンを形成することができた。ここで、合成例2, 3, 4のポリマを上層部に用いた時の光照射時間は、それぞれ、22秒, 21秒, 19秒であつた。

#### 実施例 4

実施例1の方法により得た複合レジスト層に、真空下で加速電圧20 kVの電子線を照射した。照射後、トルエンで現像することにより、 $1 \times 10^{-6}$  C/cm<sup>2</sup>以上の照射量でネガティブなレジストパターンが得られた。

つづいて、酸素プラズマエッチング(エッチング条件: O<sub>2</sub>圧1 torr, RF 300 W)により20分間

ールでリンスすることにより照射部分を可溶化させ、0.5 $\mu\text{m}$ 線幅のポジティブなレジストパターンが得られた。

つづいて、酸素プラズマエッチング(エッチング条件: O<sub>2</sub>圧0.5 torr, 真空度:  $10^{-4}$  torr, RF 300 W)により20分間で下部の有機層をドライエッチングした。

このようにして、アスペクト比2以上の0.5 $\mu\text{m}$ 線幅のレジストパターンを形成することができた。

#### 実施例 2

シリコン基板上にポリイミド系ワニス(たとえば、日立化成社製PIQ)を2.0 $\mu\text{m}$ 厚に形成し350℃で1時間ベークした。その上に実施例1と同様にして合成例1で得たポリマを0.2 $\mu\text{m}$ 厚に形成し、複合レジスト層を作成した。

これに実施例1と同様にして、光照射、現像、リンスし、つづいてドライエッチング(30分間)することによりアスペクト比3以上の0.5 $\mu\text{m}$ 線幅のレジストパターンを形成することができた。

#### 実施例 3

で下層のフェノールノボラック樹脂層をドライエッチングした。

このようにしてアスペクト比5以上の0.3 $\mu\text{m}$ 線幅のレジストパターンを形成することができた。  
〔発明の効果〕

以上の説明で明らかなように、本発明による複合レジスト層を使用すれば、ドライエッチングに対する耐性の高い、超微細なレジストパターンを形成することができる。その結果、超微細化半導体等の製造が可能となり、本発明による複合レジスト層の形成方法は極めて効用の大なるものである。

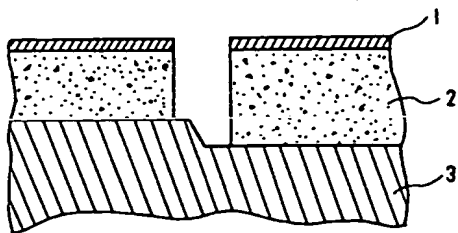
#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の複合レジスト層を示す概略的断面図である。第2図は、従来の3層レジスト法による複合レジスト層を示す概略的断面図である。

1…本発明のレジスト層、2…有機層、3…基板。

代理人 弁理士 秋 本 正 実

第 1 図



第 2 図

